

明 細 書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、複数のハニカムセグメントを接合したハニカム構造体に関し、特に、ハニカムセグメントが大きな接合力で接合された構造であって、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体に関する。

背景技術

- [0002] この種のハニカム構造体は、DPF（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）を含む捕集フィルタとしての用途がある。また、排ガス浄化用触媒担体としての用途がある。DPFは、ディーゼルエンジン等からの排ガスに含まれているパーティキュレートを捕捉して除去するフィルタとしてディーゼルエンジンの排気系に組み込まれている。排ガス浄化用触媒担体は、例えばガソリンエンジンからの排ガス中の窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素などを浄化するための触媒を担持し、排気系に組み込まれている。
- [0003] 捕集フィルタは、一般的には複数のハニカムセグメントを並列状に接合した接合型ではなく、一体型で構成されるが、DPFとして使用する場合は、耐熱衝撃性を確保するために、接合型が好適に用いられる。触媒担体として使用する場合も、大型の場合には接合型が用いられ得る。
- [0004] DPF用のハニカム構造体は、通常、炭化珪素等からなる多孔質のハニカムセグメントが接合材によって複数接合され、円形断面等の所定の形状に成形された後、周囲がコーティング材により被覆された構造となっている。それぞれのハニカムセグメントは多数のセル（流通孔）を有しており、各セルは多孔質の隔壁によって仕切られた状態で軸方向に貫通している。セルは端部において交互に目封じされている。即ち、一のセルにおいては、一側の端部が開口している一方、他側の端部が目封じされており、これと隣接する他のセルにおいては、他側の端部が目封じされるが、一側の端部が開口されている。
- [0005] このような構造とすることにより、開口している端部から排ガスがセルに流入すると、排ガスは多孔質の隔壁を通過して他のセルから流出し、隔壁を通過する際に排ガス

中のパーティキュレートが隔壁に捕捉されるため、排ガスの浄化を行うことができる。DPF用のハニカム構造体の場合、補足したパーティキュレートの燃焼除去を促進するために隔壁に触媒を担持させる場合が多い。一方、触媒担体の場合には、目封じを行わず、隔壁に触媒を担持させて、排ガスの浄化を行う。

[0006] ハニカムセグメントを接合する接合材として、特許第3121497号公報には、有機バインダ、無機バインダに加えて、無機繊維、無機粒子を添加したものが記載されている。

[0007] このようなハニカム構造体に触媒を担持させる場合、通常、白金属、アルカリ土類金属等の触媒をハニカム構造体に焼き付ける。触媒の焼き付けは、ハニカム構造体を触媒のスラリー中に浸漬したり、触媒のスラリーをハニカム構造体に噴霧したり吸引によりハニカム構造体内を通過させた後、400〜600℃程度で熱処理を行うことにより行うものである。

[0008] 特許文献1:特許第3121497号公報

発明の開示

[0009] ハニカム構造体への触媒の焼き付けの後には、ハニカム構造体を冷却するが、この冷却の際にクラックが発生する場合がある。そして、このようなクラックの発生があると、ハニカム構造体がフィルタ又は触媒担体として機能することができない、という問題がある。

[0010] このようなクラックの発生は、焼き付け後の降温工程で、ハニカム構造体の外周部分が冷える際の内周部分との間の温度差によってハニカム構造体に歪みが発生し、ハニカムセグメントと接合層との剛性や熱膨張率の差から、接合部に特に大きな、ハニカムセグメントと接合層とを引き剥がす、および、ずらす応力が発生し、この応力が接合部の強度を超えることによってクラックが生じる。

[0011] 本発明は、このような従来の問題点を考慮してなされたものであり、触媒の焼き付けを行う際のクラックの発生を防止することが可能なハニカム構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0012] 本発明は、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセル及び外壁を有したハニカムセグメントの複数のセラミックスを主成分とする接合材によって接

合されたハニカム構造体であって、前記接合材によって形成された接合層の3点曲げ強度が5MPa以上であり、かつ前記接合層とこれを挟んだ外壁とを含む接合部の剪断強度が1MPa以上であるハニカム構造体を提供する。

[0013] 本発明において、前記接合材が無機粒子、酸化物繊維、コロイド状酸化物を含むことが好ましい。また、前記接合材が発泡樹脂を含むことも好ましい。

[0014] 本発明はまた、多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセルを有したハニカムセグメントの複数がセラミックスを主成分とする接合材によって接合されたハニカム構造体の製造方法であって、前記接合材によって複数のハニカムセグメントを接合した状態で、400〜1200℃の温度で熱処理を行うハニカム構造体の製造方法を提供する。

[0015] 本発明のハニカム構造体は、ハニカムセグメントの接合層の3点曲げ強度が5MPa以上で、かつ接合層とこれを挟んだ外壁とを含む接合部の剪断強度が1MPa以上であるため、耐熱衝撃性が高く、ハニカムセグメントの接合部にクラックが発生することが抑制される。また、本発明のハニカム構造体の製造方法により、このような耐熱衝撃性が高いハニカム構造体を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態のハニカム構造体を示す斜視図である。

[図2]図3のA-A線におけるハニカムセグメントの断面図である。

[図3]ハニカムセグメントの斜視図である。

[図4]ハニカム構造体の端面図である。

[図5]剪断強度の測定方法を説明する模式図である。

符号の説明

- [0017] 1 ハニカム構造体
2 ハニカムセグメント
5 セル
6 隔壁
7 目封じ材
9 接合層

10 剪断強度測定治具

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 図1は、本発明の一実施形態におけるハニカム構造体1を示す。ハニカム構造体1は、複数のハニカムセグメント2が接合材により形成される接合層9を介して接合されることにより形成されるものであり、接合材によるハニカムセグメント2の接合の後、円形断面、楕円断面、三角断面その他の断面となるように研削加工され、外周面がコーティング材4によって被覆される。
- [0019] このハニカム構造体1をDPFとして用いる場合、ディーゼルエンジンの排ガスの流路に配置することにより、ディーゼルエンジンから排出されるスootを含むパーティキュレートを捕捉することができる。
- [0020] それぞれのハニカムセグメント2は、図2及び図3に示すように、多孔質の隔壁6によって仕切られた多数のセル(流通孔)5を有している。セル5はハニカムセグメント2を軸方向に貫通しており、隣接しているセル5における一端部が目封じ材7によって交互に目封じされている。すなわち、一のセル5においては、左端部が開放されている一方、右端部が目封じ材7によって目封じされており、これと隣接する他のセル5においては、左端部が目封じ材7によって目封じされるが、右端部が開放されている。このような目封じにより、ハニカムセグメント2の端面は、図4に示すように市松模様状を呈するようになる。
- [0021] このようなハニカムセグメント2が組み付けられたハニカム構造体1を排ガスの流路内に配置した場合、排ガスは図2の左側から各ハニカムセグメント2のセル5内に流入して右側に移動する。すなわち、図2においては、ハニカムセグメント2の左側が排ガスの入口となるものであり、排ガスは、目封じ材7によって目封じされることなく開放されているセル5からハニカムセグメント2内に流入する。セル5に流入した排ガスは、多孔質の隔壁6を通過して他のセルから流出する。そして、隔壁6を通過する際に排ガス中のパーティキュレートを含むスootが隔壁6に捕捉される。このため、排ガスの浄化を行うことができる。
- [0022] なお、図示するハニカムセグメント2は、正方形断面となっているが、三角形断面、六角形断面等の適宜の断面形状とすることが可能である。また、セル5の断面形状に

においても、三角形、六角形、円形、楕円形、その他の形状とすることができる。さらに、セルの目封じは、一つおきに行うことなく、所定のセルに対して行えば良く、従って、図4に示す市松模様を呈する必要はないものである。

- [0023] ハニカムセグメント2の材料としては強度、耐熱性の観点から、炭化珪素、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素-コーージェライト系複合材、珪素-炭化珪素複合材、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属からなる群から選択される1種もしくは複数種を組み合わせた材料を使用することが好ましい。この内、炭化珪素または珪素-炭化珪素系複合材料が特に好ましく用いられる。
- [0024] 目封じ材7の材料としては、ハニカムセグメント2と同様な材料を使用することができる。例えば、炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア、シリカ及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、ニッケル系金属又は金属Si-SiC等を好適に用いることができる。
- [0025] 接合材は、ハニカムセグメント2の外面に塗布されることにより、ハニカムセグメント2を接合する。接合材の塗布は、隣接しているそれぞれのハニカムセグメント2の外面に行っても良いが、隣接したハニカムセグメント2においては、対応した外面の一方に対してだけ行っても良い。このような対応面の片側だけへの塗布では、接合材の使用量を節約できる点で好ましい。
- [0026] ハニカムセグメント2の製造は、上述した中から選択された材料にメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等のバインダ、界面活性剤や水等を添加して、可塑性の坯土とし、この坯土を押出成形することにより、隔壁6によって仕切られた軸方向に貫通する多数のセル5を有するハニカム形状とする。
- [0027] このハニカム形状の成形体に対しては、目封じ材7による目封じを行う。目封じは、目封じをしないセル5をマスキングした状態で、ハニカムセグメント2の端面をスラリ状の目封じ材7に浸漬することにより開口しているセル5に充填することにより行うことができる。目封じは、後述するハニカムセグメント2の焼成前に行うことが工程の簡略

化の観点から好ましい。

- [0028] 目封じ材7による目封じの後、熱風等によって乾燥した後、高温下で焼結することによりハニカムセグメント2とする。
- [0029] 以上のようなハニカムセグメント2の作製の後、ハニカムセグメント2の外面にスラリー状の接合材を塗布し、所定の立体形状となるように複数のハニカムセグメント2を組み付け、この組み付け状態で圧着した後、加熱乾燥する。これにより、複数のハニカムセグメント2が接合された接合体を作製する。
- [0030] この際、形成される接合層における3点曲げ強度を5MPa以上とし、かつ接合層とこれを両側から挟んだ外壁とを含む接合部の剪断強度を1MPa以上とするものである。接合層の3点曲げ強度を5MPa以上とし、接合部の剪断強度を1MPa以上とすることにより、接合部の強度が大きくなり、大きな耐熱衝撃性を付与することができる。このため、ハニカムセグメント2の接合部におけるクラックの発生を抑制することができる。接合材は通常、無機粒子、酸化物繊維及びコロイド状酸化物によって構成される。
- [0031] 無機粒子の種類としては、例えば、炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe—Cr—Al系金属、ニッケル系金属及び金属Si—SiC等を好適に用いることができる。
- [0032] 酸化物繊維としては、例えば、アルミノシリケート、シリカ、アルミナ及びムライト等のセラミックファイバー等を好適に使用することができる。
- [0033] コロイド状酸化物としては、例えば、シリカゾル及びアルミナゾル等を好適に使用することができる。
- [0034] 更に、接合材に発泡樹脂を加えることも好ましい。接合材が発泡樹脂を含むことにより、接合材が硬化して形成される接合層9のヤング率を低減することが可能となる。これに加えて、接合材が良好な延び性を有したものとなり、接合材とハニカムセグメント2との濡れ性が向上し、接合層9によるハニカムセグメント2の接着強度が増大する。これらにより、ハニカムセグメント2の接合部の耐熱衝撃性が向上し、接合部へのクラック発生を防止することができる。発泡樹脂としては、例えば、アクリロニトリル—メチル

メタクリレート共重合体等からなるアクリロニトリル系プラスチックバルーン等を好適に用いることができる。

- [0035] 更に必要に応じて、接合材に有機バインダーを加えても良い。有機バインダーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース及びポリビニールアルコール等を好適に用いることができる。
- [0036] 接合材によって複数のハニカムセグメント2を接合した接合体に対しては、加熱による熱処理を行うことが好ましい。熱処理は、例えば、接合体を400〜1200℃程度の高温下で10分程度放置することにより行う。接合材が上述した無機粒子、酸化物繊維、コロイド状酸化物を含有しているため、熱処理によって、接合材から形成される接合層9自体の強度が増大すると共に、ハニカムセグメント2の接合部における接着強度が増大する。特に、コロイド状酸化物を含有する場合には、この傾向が顕著となる。このように、接合層9自体の強度の増大及びハニカムセグメント2の接合部の接着強度の増大により、接合層9における3点曲げ強度および接合部の剪断強度をそれぞれ5MPa以上および1MPa以上とすることができ、ハニカムセグメント2の接合部にクラックが発生することを抑制することができる。なお、係る熱処理は、次工程の外周コーティングをした後に施しても良い。
- [0037] 以上のようにしてハニカムセグメント2の接合体を作製した後、接合体を研削加工し、外周面をコーティング材4によって被覆し、加熱乾燥する。これにより、図1に示すハニカム構造体1を作製することができる。この場合、コーティング材4としては、接合材と同様な材料を用いることができるものである。
- [0038] このように作製されたハニカム構造体1に触媒を担持させる場合には、ハニカムセグメント2の接合層における3点曲げ強度が5MPa以上で、かつ接合部の剪断強度が1MPa以上となっており、接合部の強度が大きく、接合部の耐熱衝撃性が増大しているため、触媒の焼き付け等の熱処理を行った後の降温工程におけるハニカム構造体1の外周部分と内周部分との温度差による引き剥し応力が作用しても、ハニカムセグメント2の接合部にクラックが発生することがなくなる。これにより、フィルタとして好適なハニカム構造体とすることができる。なお、DPFを例にとり、本発明の実施の形

態を説明してきたが、本発明の課題は接合部のクラックを防止するものであり、接合型のハニカム構造体であれば、触媒担体等の目封じのないハニカム構造体にもフィルタタイプのハニカム構造体と同様に適用できるものである。

実施例

[0039] この実施例では、原料としてSiC粉末及びSi粉末を80:20の重量割合で混合し、これに造孔材として澱粉、発泡樹脂を加え、さらにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁6の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ ($300\text{セル}/\text{平方インチ}$)、断面が一辺 35mm の正方形、長さが 152mm のハニカムセグメント2を得た。

[0040] このハニカムセグメント2に対し、端面が市松模様状を呈するように、隣接するセル5が互いに反対側となる一方の端部でハニカムセグメント2の製造に用いた材料と同様の材料を用いて目封じし、乾燥させた後、大気雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で約 1450°C で焼成して、Si結合SiCのハニカムセグメント2を得た。

[0041] 一方、無機粒子としてSiC粉末、酸化物繊維としてアルミノシリケート質繊維、コロイド状酸化物として、シリカゲル40質量%水溶液及び粘土、発泡樹脂を混合し、水を加え、ミキサーを用いて30分間混練を行い、表1に示す組成の接合材A〜Cを得た。なお、表1において、シリカゲルとはシリカゲル40質量%水溶液を意味する。

[0042] [表1]

接合材 No.	SiC粉末 [質量%]	アルミノシリケート 繊維 [質量%]	シリカゲル [質量%]	発泡樹脂 [質量%]	粘土 [質量%]	水 [質量%]
A	41	25	23	0	1	10
B	40	24	23	1	1	10
C	45	26	10	0	1	18

[0043] 次に、表1に示す接合材を用いてハニカムセグメント2を接合した。この接合では、接合層9の厚みが 1mm となるように、各々複数個ずつ接合した後、 200°C で2時間

乾燥してハニカムフィルタ(フィルタ1-3)を得た。なお、フィルタ1は接合材A、フィルタ2は接合材B、フィルタ3は接合材Cを各々用いて接合したものである。また、フィルタ1、3を700℃で10分間熱処理することにより、フィルタ4、5とした。さらに、フィルタ3を300℃で10分間熱処理することによりフィルタ6とした。

[0044] それぞれのフィルタから、強度試験用サンプルとして接合層を10個ずつ切り出し、JIS R1601に従って接合層の3点曲げ強度の測定を行なった。更に、接合層とその両側の外壁とを含む接合部を切り出し剪断強度の測定を行った。具体的には、図5に示すように、それぞれのフィルタから接合層9とその両側のハニカムセグメント2を所定の大きさに切りだし、剪断強度測定治具10にセットし、一方のハニカムセグメント2を固定し、他方のハニカムセグメント2に対しオートグラフにより矢印方向に荷重をかけ、接合部が剪断破壊をした際の荷重を測定し、その値から接合部の剪断強度を算出した。

[0045] さらに、熱衝撃試験として、電気炉スポーリング試験を行った。この試験は、所定の温度にした電気炉にサンプルを投入し、1時間後に室温中に取り出してクラックの発生状態を観察するものである。この実施例では、クラックが発生しなかった最高温度を限界温度とした。以上の結果を表2に示す。

[0046] [表2]

	フィルタNo.	曲げ強度 (平均) [MPa]	剪断強度 [MPa]	電気炉スポーリング 限界温度 [℃]
実施例 1	1	5.2	1.1	550
実施例 2	2	6.1	1.4	550
実施例 3	4	10.6	2.0	600
実施例 4	5	7.1	1.7	550
比較例 1	3	3.5	0.6	450
比較例 2	6	4.2	0.8	500

[0047] 表2の結果から分かるように、接合層の3点曲げ強度を5MPa以上、かつ接合部の剪断強度を1MPa以上とすることにより、電気炉スポーリング試験での限界温度が550℃以上となっている。触媒焼付工程で接合部に発生する応力を計算した場合、電気炉スポーリング試験における550℃の応力相当になるため、接合部の3点曲げ強

度が5MPa以上で、かつその剪断強度が1MPa以上必要であることが示されている。また、フィルタを熱処理することにより、接合部の強度を向上させることができ、これによりフィルタの耐熱衝撃性を確保することができる。

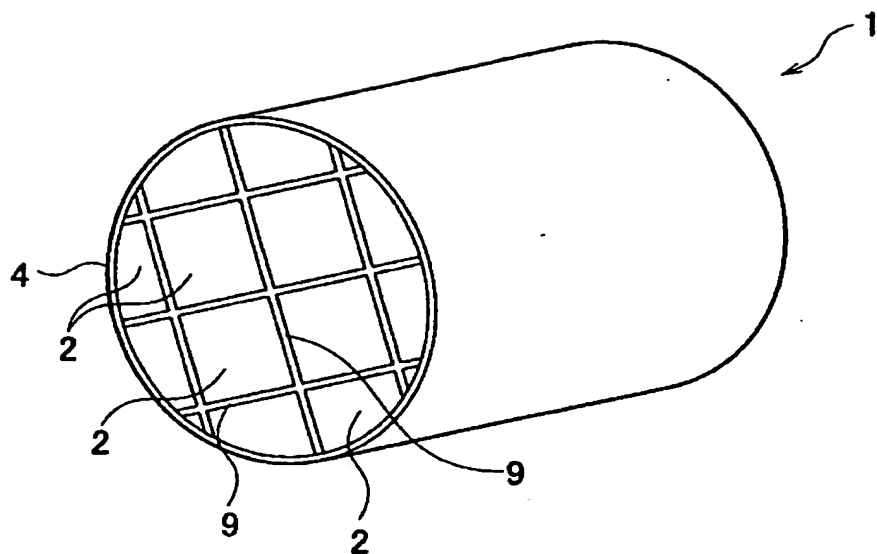
産業上の利用可能性

- [0048] 以上説明してきたように、本発明のハニカム構造体は、耐熱衝撃性が高いためDPFや触媒担体などの種々の用途に適用することができる。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、このような耐熱衝撃性の高いハニカム構造体の製造に好適に適用することができる。

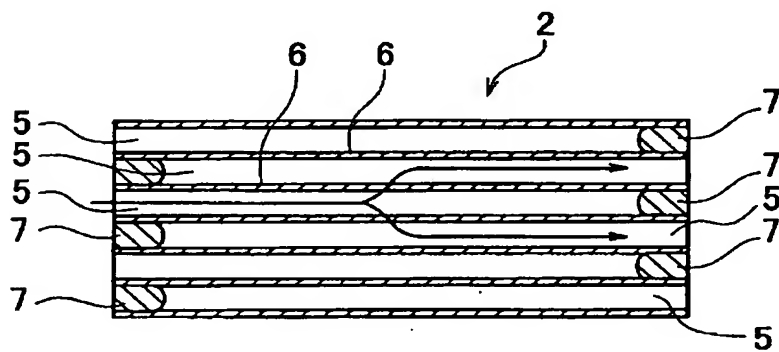
請求の範囲

- [1] 多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセル及び外壁を有したハニカムセグメントの複数のセラミックスを主成分とする接合材によって接合されたハニカム構造体であって、
前記接合材によって形成された接合層の3点曲げ強度が5MPa以上であり、かつ前記接合層とこれを挟んだ外壁とを含む接合部の剪断強度が1MPa以上であるハニカム構造体。
- [2] 請求項1記載のハニカム構造体であって、
前記接合材が無機粒子、酸化物繊維、コロイド状酸化物を含むハニカム構造体。
- [3] 請求項1又は2記載のハニカム構造体であって、
前記接合材が発泡樹脂を含むハニカム構造体。
- [4] 多孔質の隔壁によって仕切られた流体の流路となる複数のセル及び外壁を有したハニカムセグメントの複数のセラミックスを主成分とする接合材によって接合されたハニカム構造体の製造方法であって、前記接合材によって複数のハニカムセグメントを接合した状態で、400〜1200℃の温度で熱処理を行うハニカム構造体の製造方法。

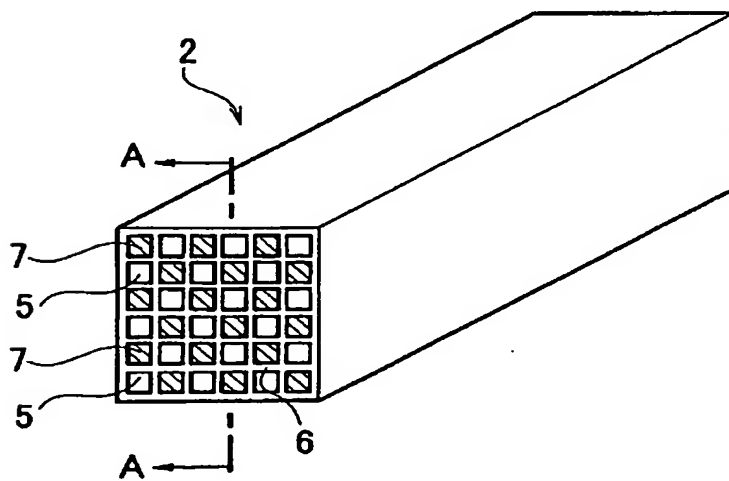
[図1]



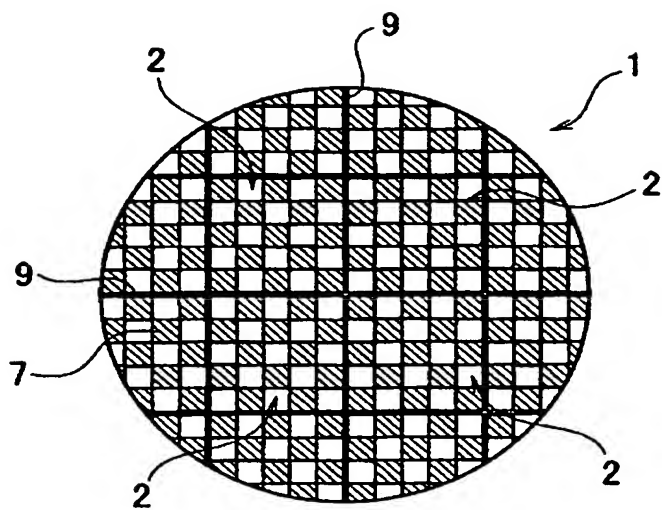
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

